

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : C03C 17/00, C23D 13/00, C04B 41/81, F24C 14/02, A47J 36/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/02463</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. Januar 1999 (21.01.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04126</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 3. Juli 1998 (03.07.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 28 813.8 5. Juli 1997 (05.07.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MIELE &amp; CIE. GMBH &amp; CO. [DE/DE]; Carl-Miele-Strasse 29, D-33332 Gütersloh (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BERKENKÖTTER, Herbert [DE/DE]; Zum Feldbusch 4, D-59302 Oelde (DE). KAUP, Friedel [DE/DE]; Holzrichterstrasse 16, D-33332 Gütersloh (DE). KRÜMPELMANN, Thomas [DE/DE]; Sternenweg 1, D-33332 Gütersloh (DE). MANGEN, Walter [DE/DE]; Parkstrasse 54, D-33332 Gütersloh (DE). SILLMEN, Ulrich [DE/DE]; Eggestrasse 76, D-33332 Gütersloh (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: MIELE &amp; CIE. GMBH &amp; CO.; Patente/Marken, Carl-Miele-Strasse 29, D-33332 Gütersloh (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht</p> <p><i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	

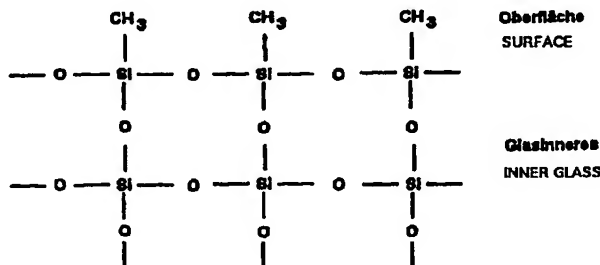
(54) Title: TEMPERATURE AND SCRATCH-RESISTANT ANTI-STICKING COATING

(54) Bezeichnung: TEMPERATURBESTÄNDIGE UND KRATZFESTE ANTIHAFTBESCHICHTUNG

(57) Abstract

The invention relates to a carrier material having an inorganic molecular structure and a surface coating produced by applying a substance and by heat treatment. The invention also relates to a method for the production and to the appropriate uses of said surface coating. Carrier materials made of glass, metal or ceramic should be provided with a surface coating with anti-sticking properties against water-based and/or oil-based organic materials or water-oil emulsions while exhibiting at the same time essentially better temperature-resistant and anti-scratch characteristics than conventional PTFE or silicone coatings. These requirements are met by an inventive surface

coating consisting of a combination of inorganic molecules of the carrier material and organic molecules of an applied substance on the uppermost molecular layer of said coating. In order to produce such a surface, an inorganic substance with silicone-like networks is initially applied. Subsequently, heat treatment is carried out, whereby the temperature and duration of said treatment are chosen in such a way that the purely organic coating applied is fully decomposed and/or removed so that a combination of inorganic molecules of the carrier material and organic molecules of the applied substance is formed. The appropriate carrier materials with the inventive surface coating can be advantageously used above all in household appliances and kitchenware.



### (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Trägermaterial mit anorganischer Molekularstruktur und einer durch Auftrag einer Substanz und Wärmebehandlung erzeugten Oberflächenbeschichtung. Ferner bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren für die Herstellung sowie auf geeignete Verwendungen der Oberflächenbeschichtung. Trägermaterialien aus Glas, Metall oder Keramik sollen mit einer Oberflächenbeschichtung versehen werden, die Antihafteigenschaften gegen wasser- und/oder ölbasierte organische Materialien bzw. Wasser-Öl-Emulsionen zeigt und gleichzeitig wesentlich temperaturbeständiger und kratzfester ist als übliche PTFE- oder Silikonbeschichtungen. Diese Anforderungen erfüllt eine Oberflächenbeschichtung, die erfindungsgemäß in ihren obersten Moleküllagen aus einer Verbindung anorganischer Moleküle des Trägermaterials und organischer Moleküle einer aufgetragenen Substanz besteht. Zum Herstellen einer solchen Oberfläche wird auf eine anorganische Trägermaterialoberfläche zuerst eine organische Substanz mit silikonartigen Netzwerken aufgetragen, anschließend einer Wärmebehandlung unterzogen, wobei Temperatur und Dauer so gewählt sind, daß die aufgetragene rein organische Schicht weitgehend zersetzt und/oder entfernt wird, daß sich aber in den obersten Moleküllagen eine Verbindung anorganischer Moleküle des Trägermaterials und organischer Moleküle der aufgetragenen Substanz ausbilden kann. Geeignete Trägermaterialien mit der erfindungsgemäßen Oberflächenbeschichtung lassen sich insbesondere für Haushalt- und Küchengeräte vorteilhaft einsetzen.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

**B schreibung****TEMPERATURBESTÄNDIGE UND KRATZFESTE ANTIHAFTBESCHICHTUNG**

Die Erfindung betrifft ein Trägermaterial mit anorganischer Molekularstruktur und einer durch Auftrag einer Substanz und Wärmebehandlung erzeugten Oberflächenbeschichtung. Ferner bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren für die Herstellung sowie auf geeignete Verwendungen der Oberflächenbeschichtung.

Es ist allgemein bekannt, Oberflächen aus Email, Glas, Glaskeramik oder Systemen ähnlicher Struktur, d. h., insbesondere Netzwerke aus Siliziumdioxid und/oder anderen Metalloxiden einzusetzen, wenn eine kratzfeste temperaturbeständige Oberfläche gewünscht wird. Ebenso sind Oberflächen aus Metall, wie beispielsweise Stahl, Edelstahl, Aluminium, Chrom bekannt, welche hinsichtlich dieser Eigenschaften zwar schlechter, im Vergleich zu Oberflächen organischer Materialien aber immer noch gut sind. Die vorgenannten Anforderungen werden insbesondere an die Oberflächen im Bereich der Haushaltgeräte gestellt.

Außerdem sind Oberflächen mit einer PTFE (Teflon)- oder Silikonbeschichtung bekannt, welche sich durch ihre Antihafteigenschaften auszeichnen. Insbesondere bei Backformen, Koch- und Backgeräten zeigen die Oberflächen mit PTFE- oder silikonähnlichen Systemen eine ausgezeichnete Antihafteigenschaft gegen Lebensmitteleinbrand. Da es sich bei den Oberflächen aber um vergleichbar dicke organische Schichten handelt, liegen ihre maximalen Einsatztemperaturen unter 250°C bis 300°C. Außerdem wird die Oberfläche durch die relativ große Schichtdicke bei zu häufiger bzw. zu grober Behandlung stark beschädigt und verliert in den beschädigten Bereichen ihre vorteilhaften Eigenschaften. Ein weiterer Nachteil der bekannten Oberflächenbeschichtungen liegt darin, daß auf eine vorhandene kratz- und temperaturfeste Oberfläche vor dem Auftrag der organischen Schicht Haftvermittler eingesetzt werden müssen. Dabei erhält man zwar eine Antihaftung als neue Eigenschaft, aber verliert dafür die Kratz- und Temperaturbeständigkeit der Oberfläche des Trägermaterials. Obwohl eine Antihafbeschichtung im Neuzustand zur Reinigung nicht gescheuert oder gekratzt werden muß, werden die Antihafteigenschaften aber nach einigen Einsätzen, welche vielleicht sogar nahe der maximalen Gebrauchstemperatur liegen, schlechter und es muß doch mehr Kraft zur Reinigung aufgewendet werden. Dadurch wird die Oberfläche mechanisch beschädigt und die Antihafteigenschaft der Oberfläche weiter verschlechtert.

Die Haftung zu wasser- oder ölbasierten Materialien oder zu Wasser/Öl-Emulsionen erfolgt über Bindungskräfte zwischen Molekülgruppen der Oberfläche mit entsprechenden Atomen/Molekülen der anhaftenden Organik. Typische reaktionsfreudige Molekülgruppen der Oberfläche sind beispielsweise die OH-Gruppen, welche die Oberfläche von silikatischen

Systemen weitgehend bestimmen. Die OH-Gruppen an der Trägeroberfläche werden in Bindungen zur Beschichtung verbraucht oder entweichen als Folge einer chemischen Reaktion aus dem System. Die verbleibenden wenig reaktionsfreudigen Molekülgruppen des Beschichtungsmaterials bestimmen dann die Antihaftung. Ein wesentlicher Nachteil ist, daß die Oberfläche einer solchen relativ dicken Beschichtung sich jetzt wie das organische Material mit geringer Kratzfestigkeit und Temperaturbeständigkeit verhält. Die darunterliegende anorganische Schicht kann ihre Eigenschaften nicht bis zur Oberfläche durchdringen lassen.

Der Erfindung stellt sich somit das Problem, eine Oberfläche auf metallischen, keramischen und glasartigen Trägermaterialien zu schaffen, welche Antihafteigenschaften gegen wasser- und/oder ölbasierte organische Materialien bzw. Wasser-Öl-Emulsionen zeigt und gleichzeitig wesentlich temperaturbeständiger und kratzfester ist als übliche PTFE- oder Silikonbeschichtungen.

Erfindungsgemäß wird dieses Problem durch ein Trägermaterial und eine Oberflächenbeschichtung gemäß Patentanspruch 1 gelöst. Ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Oberfläche ist in Anspruch 7 beschrieben. Die Verwendung einer derartigen Oberfläche für geeignete Anwendungsfälle gibt der Anspruch 17 an. Die Ansprüche 19 und 20 beziehen sich auf eine besonders vorteilhafte Betriebsweise bei Herden unter Anwendung der erfindungsgemäßen Oberfläche. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich jeweils aus den nachfolgenden Unteransprüchen.

Die mit der Erfindung erreichbaren Vorteile bestehen neben einer kratz- und scheuerfesten Oberfläche insbesondere darin, daß diese Oberfläche auch temperaturbeständig gegenüber Temperaturen über 300°C ist und eine Antihaftung gegenüber wasser- und/oder ölbasierte organische Materialien bzw. Wasser-Öl-Emulsionen besitzt. Die Substratoberfläche zeigt auf molekularer Ebene zumindest lokale Netzwerkstrukturen, wobei an der obersten Netzwerkebene mindestens eine Moleküllage reaktive haftvermittelnde Molekülgruppen gebunden sind. Auf diese Oberfläche wird eine schichtbildende organische Substanz mit silikonartigen Netzwerken aufgetragen. In der oberen oberflächennahen Moleküllage der Substratoberfläche reagieren die reaktiven haftvermittelnden Molekülgruppen mit den Molekülen der organischen Substanz chemisch und schaffen einen Übergangsbereich zur organischen Oberfläche, lassen aber keine reine organische Schicht entstehen. In diesem Übergangsbereich werden die reagierenden Molekülgruppen durch hydrophobe und/oder oleophobe Atome oder Moleküle oder Molekülgruppen ersetzt. Läßt es die Antihaftschicht zu, daß im Gebrauch eine andere Oberfläche haften bleibt, so definiert diese letzte Schicht die Oberflächeneigenschaften des gesamten Systems. Eine weitere Ausgestaltung der Erfindung zeigt, daß nicht gewollte organische Schutzfilme auf Antihaftoberflächen wieder entfernt werden können, ohne daß die Antihafteigenschaften verloren gehen. Durch eine Temperaturbehandlung oberhalb der Zer-

setzungst mperatur der silikonartigen Substanz wird das Anwachsen einer organischen Schicht abschließend oder während des Prozesses bis auf den genannten Grenzbereich zwischen Anorganik und Organik verhindert. Resultierend verbleibt das anorganische Substrat, das in seiner obersten Ebene organisch modifiziert ist. Ein vorteilhaftes Einsatzgebiet für derartig modifizierte Oberflächen sind die Substratoberflächen, die emailliert sind. Die Verwendung der modifizierten Oberfläche erfolgt insbesondere an Elektrohaushaltgeräten oder Küchenmöbeln. Besonders vorteilhafte Eigenschaften verleiht eine Verwendung einer modifizierten Oberfläche einem Kochfeld aus Glaskeramik, einem Back-, Brat-, Grill- und/oder Mikrowellenofen und/oder den in einen Garraum einbringbaren Teilen und/oder Back-, Brat-, Kochgefäßen, z.B. Gargutträger.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden anhand der Zeichnungen und der nachfolgenden Beschreibung näher beschrieben. Es zeigen:

- Figur 1 ein Silizium-Sauerstoffnetzwerk einer üblichen Glasoberfläche oder einer Oberfläche eines glasartigen Materials (Stand der Technik),
- Figur 2 ein Silizium-Sauerstoffnetzwerk nach Figur 1 mit einer herkömmlichen Oberflächenbeschichtung (Stand der Technik),
- Figur 3 ein Silizium-Sauerstoffnetzwerk nach Figur 1 mit einer erfindungsgemäß modifizierten Oberfläche

Die Eigenschaften einer Oberfläche werden im Gebrauch immer durch die letzte außen liegende Beschichtung definiert. Nachfolgend wird eine erfindungsgemäß geschaffene, d. h., modifizierte Oberfläche und ein Verfahren zum Herstellen einer derartig modifizierten Oberfläche anhand einer glas- oder keramikartigen Substratoberfläche beschrieben. Durch diese Beschreibung wird jedoch eine Modifizierung anderer Substratoberflächen nicht ausgeschlossen.

In der Figur 1 ist zunächst ein Silizium-Sauerstoffnetzwerk eines üblichen Glas- oder glasartigen Trägermaterials ohne Beschichtung dargestellt. An der Oberfläche eines derartigen Trägermaterials bilden sich typischerweise Molekülgruppen, wie die dargestellten OH-Gruppen aus. Diese Molekülgruppen können über eine chemische Reaktion, z.B. Kondensation, einfach in die Lage versetzt werden, mit wasserhaltigen und/oder wasserbasierten Belägen auf der Oberfläche zu reagieren. Ebenso besitzen sie aber auch eine starke Reaktion mit pflanzlichen und/oder tierischen Fetten. Dies führt dazu, daß sich im Gebrauch auf der Oberfläche stark anhaftende Verunreinigungen bilden, die kaum oder nur schwer wieder entfernbar sind.

In der Figur 2 ist ein Netzwerk dargestellt, welches die Strukturen zeigt, wenn auf das Trägermaterial eine eigenständig bestehen bleibende organische Beschichtung aufgetragen wird. An

den äußeren Moleküllagen bilden sich zwar reaktionsträge Molekülgruppen ( $\text{CH}_3$ ) aus, wodurch eine verbesserte Antihafwirkung erzielt wird, jedoch ist die eigenständig verbliebende, relativ dick organische Beschichtung zumindest gegen mechanische Einflüsse sehr anfällig.

Die Figur 3 zeigt dagegen ein erfindungsgemäß erzeugtes Netzwerk, bei dem auch die oberste Moleküllage von reaktionsträgen Molekülen der  $\text{CH}_3$ -Gruppe gebildet wird, an die sich aber die Molekularstruktur des Trägermaterials quasi unmittelbar anschließt.

Die in Figur 1 als abschlußbildende Molekülgruppen dargestellten OH-Gruppen sind somit durch reaktionsträge Molekülgruppen der aufgetragenen Substanz substituiert. Die hier gezeigten Methylgruppen besitzen hydrophobe und oleophobe Eigenschaften. Ebenso können aber auch Phenylgruppen die bisherigen OH-Gruppen ersetzen. Wesentlich ist, daß die organische Modifikation der Oberfläche, d.h., der Einbau von Kohlenstoff (C-Atome) nur in der obersten Lage der Oberfläche erfolgt, maximal jedoch bis zu einigen wenigen Lagen tief. Die thermischen und mechanischen Eigenschaften des anorganischen Trägermaterials bleiben dadurch weitgehend erhalten. Es wurde im Labormaßstab bei den modifizierten Oberflächen nachgewiesen, daß z. B. Methylgruppen in  $\text{SiO}_2$ -Netzen bis zu sehr hohen Temperaturen ( $> 500^\circ\text{C}$ ) erhalten bleiben.

Die reaktiven haftvermittelnden Molekülgruppen, welche die obere Moleküllage der ursprünglichen Substratoberfläche bilden, werden durch hydrophobe, oleophobe bzw. gleichzeitig hydrophobe und oleophobe Atome/Moleküle/Molekülgruppen ersetzt. Die Oberfläche des modifizierten Systems besteht aus nur einer bzw. ganz wenigen Netzebenen, in denen reaktionsträge Molekülgruppen gebunden sind. Es wird somit nur in der obersten Lage der Oberfläche eine organisch modifizierte Anorganik erzeugt. Die überschüssige organische Substanz löst sich während der Wärmebehandlung des Beschichtungsverfahrens weitgehend auf, ohne eine eigenständig bestehen bleibende Schicht zu bilden. Die durch dieses Verfahren entstandene Oberfläche kann ohne Schaden mechanisch mit den gleichen Mitteln, wie ein Glas- und/oder eine Keramikoberfläche gereinigt werden. Sie ist temperaturbeständig bis ca.  $500^\circ\text{C}$  und besitzt eine Antihafwirkung.

Der Auftrag der organischen Substanz kann in verschiedenster Weise erfolgen. Mit bekannten Verfahren wird die Trägermaterialoberfläche, welche lokal eine Netzwerkstruktur zeigt, insbesondere mit mindestens einer silikonartigen Komponente oder deren thermischen Zersetzungsprodukten in flüssiger Form oder aus der Gasphase bei niedriger Substanztemperatur in Kontakt gebracht. Es erfolgt eine Vernetzung innerhalb der Flüssigkeit mit den reaktiv haftvermittelnden Molekülgruppen des Trägermaterials. Die veränderte Oberfläche (einschließlich

Träger) wird anschließend über einen von der Schichtdicke abhängigen Zeitraum auf eine Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des silikonartigen Netzwerkes getempert. Die bei dem Beschichtungsvorgang möglicherweise zu dick geratene organische Schicht aus der vernetzten silikonartigen Flüssigkeit verdampft oder zersetzt sich dadurch pyrolytisch. Es verbleiben nur die geforderte eine Moleküllage dieser Substanz mit den Antihafteigenschaften, die an das Siliziumoxid- oder andere Metalloxidnetz bzw. an die außenliegenden z. B. OH - Gruppen andocken. Als Tempertemperatur wird bevorzugt eine Temperatur zwischen 300°C und 700 °C verwendet. Die silikonartige Flüssigkeit enthält insbesondere konventionelle Polydimethylsiloxane oder Polydimethylsiloxane mit speziellen Abschlüssen wie z. B. Phenyl-, Vinyl-, Hydrid-, Silanol-, Amino-, Epoxy- oder Carbinol-Abschluß. Die Silikonflüssigkeiten sind wenig reaktionsfreudig oder mit reaktiven Gruppen modifiziert. Die silikonartige Flüssigkeit kann zusätzliche Komponenten wie z. B. Silikonharze und organische Lösungs- und Verdünnungsmittel, Wasser, Emulgator, Reinigungskomponenten, Vernetzungsbeschleuniger, Verkapselungssysteme o. ä. enthalten.

Ein anderer Weg zur Modifizierung der Trägermaterialoberfläche erfolgt vorzugsweise dadurch, daß sowohl die Substratoberfläche als auch der Ofen, in dem sich diese Oberfläche zur Durchführung der Modifikation befindet, auf eine - etwa gleich hohe - erhöhte Temperatur gebracht wird. Dann wird eine flüssige oder feste silikonbasierte Substanz vorzugsweise in einem separaten Raum verdampft und die in einen gasförmigen Zustand überführte Substanz in Kontakt mit der Substratoberfläche gebracht. Die Temperatur der Substratoberfläche ist dabei höher zu wählen, als die Verdampfungstemperatur für die silikonartige Substanz. Gleichzeitig sollte die Temperatur der Substratoberfläche über der Zersetzungstemperatur der silikonartigen Substanz liegen. Da die Temperatur der Quelle (Verdampfer) niedriger ist, als die der zu modifizierenden Oberfläche (Senke), wird die Bildung „dickerer“ Schichten auf der zu modifizierenden Oberfläche verhindert. Eine Anlagerung kommt überhaupt nur durch den Konzentrationsgradienten zwischen Quelle und Senke zustande. Wenn die Oberfläche auf Temperaturen oberhalb der Zersetzungstemperatur der Organik geheizt wird, wird dadurch zusätzlich das Aufwachsen einer organischen Beschichtung unterbunden. Es verbleibt die gewünschte organische Modifikation der anorganischen Oberfläche. Die Temperatur des Verdampfers liegt zwischen 150 °C und 600 °C, während die Temperatur der Oberfläche zwischen 300 °C und 700 °C beträgt.

Das mit der erfindungsgemäßen Oberflächenbeschichtung versehene Trägermaterial kann insbesondere überall dort zur Anwendung gelangen, wo entweder eine häufige Reinigung unerlässlich ist und ein besserer Korrosionsschutz gegen thermische Korrosion oder chemischen Angriff (Waschlauge, Salzwasser) erforderlich ist. Besonders vorteilhaft ist eine modifizierte Oberfläche bei Haushaltgeräten, beispielsweise bei Kochfeldern aus Glaskeramik, Back-,

Brat-, Grill- und/oder Mikrowellenöfen, inklusive Teilen davon, Back-, Brat-, Kochgefäßen mit emaillierten, verchromten oder Edelstahloberflächen, Waschmaschinentrommeln, oder Geschirrspülbottichen aus Edelstahl. Aber auch bei Heißmangeln mit Teilen aus Aluminium, Aluminiumoxid, mit oder ohne durch Eloxal - oder hardanodisch beschichteten gehärteten Oberflächen und/oder Bügeleisensohlen bringt eine modifizierte Oberfläche viele Vorteile, wie z.B. eine Antihaftung gegen Chemikalien (z.B. Stärke aus Bügelwäsche). Auf einem Rohrheizkörper mit modifizierter Oberfläche des Trägermaterials, beispielsweise in Wasserkochern, Wasch- oder Geschirrspülmaschinen entstehen kaum noch Kalkablagerungen. Aber auch auf Glas- oder glasartigem Trägermaterial, wie z. B. bei Getränkeflaschen, Laborgläsern, Glas-, Glaskeramik-, Keramikflächen, Systemen ähnlicher chemischer Struktur, wie Glasbedienblenden, Türscheiben allgemein, Schaugläsern, großflächigen 3D-Glasbauteilen an Dunstabzugshauben, (Küchen-) Schrankfenstern oder auf reinen metallischen oder beschichteten metallischen Oberflächen, wie z.B. Edelstahl- oder Aluminiumoberflächen jeder Art kann eine derartige Modifizierung eingesetzt werden. In vielen Einsatzfällen ist eine oben beschriebene Oberfläche eines Trägermaterials glatter ausgebildet, was eine geringere Gleitreibung und häufig dadurch weniger Geräusche zur Folge hat.

Bei Koch-, Gar-, Back- oder Bratgefäßen aus emailliertem Stahl, Glas, Glaskeramik, Keramik, Porzellan u. ä. (z. B. Topf- oder Kuchenform) sollte mindestens die innere Oberfläche des beschichteten Trägermaterials, welche in Kontakt mit dem Gargut kommt, nach einem oben beschriebenen Verfahren behandelt werden. Am besten ist es natürlich, wenn zusätzlich die anderen Oberflächen auch verfahrenstechnisch behandelt werden. Auch bei Türscheiben mit IR-Spiegel auf Basis von bekannten Zinndioxidbeschichtungen kann die Oberfläche des Zinndioxidspiegels nach dem gleichen Verfahren wie die Siliziumdioxid- und anderen glas- oder keramikartigen Metalloxydoberflächen eine organisch modifizierte Oberflächenbeschichtung erhalten.

Oberflächen, welche zur Modifizierung geeignet sind, können bei Glas-, Glaskeramik-, Keramikflächen und Systemen ähnlicher chemischer Struktur an Elektrohausräten wie z. B. Glasbedienblenden, Türscheiben allgemein, Schaugläsern, großflächigen 3D-Glasbauteilen an Dunstabzugshauben, (Küchen-) Schrankfenstern u.a. eingesetzt werden. Zubehörteile eines Garraumes aus Glas, Glaskeramik, Keramik und verwandten Materialien wie z. B. Backbleche, Fettpfannen, flächige entnehmbare Seiten- oder Deckenteile, Lampenabdeckungen, Türinnenscheiben u.a. für ein Gargerät, wie z. B. Backofen oder Mikrowellengerät. Dabei wird mindestens eine Seite der Oberfläche auf oben beschriebene Antihaftung organisch modifiziert, vorzugsweise jedoch alle. Bei Koch-, Gar-, Back- oder Bratgefäßen aus Glas, Glaskeramik, Keramik, Porzellan u.ä. (z. B. Topf- oder Kuchenform) sollte mindestens die innere Oberfläche, welche in Kontakt mit dem Gargut kommt, eine oben beschriebene modifizierte Ober-



fläch erhalten. Am besten ist es allerdings, diese auch außen zu modifizieren. Aber auch bei Türscheiben mit IR-Spiegel auf Basis von bekannten Zinndioxidbeschichtungen kann die Oberfläche des Zinndioxidspiegels nach dem gleichen Verfahren wie die Siliziumdioxid- und anderen glas- und keramikartigen Metalloxidoberflächen organisch modifiziert werden.

Bei einem Pyrolyseofen mit Ofenraum und Zubehörteilen aus Pyrolyseemail und mit einem Pyrolysereinigungsgang bei bekannten Temperaturen zwischen 400°C und 600 °C wird das Email ebenfalls wie oben beschrieben modifiziert. Die modifizierte Antihaftschicht widersteht auch den üblichen Pyrolysetemperaturen von 480°C. Die Türinnenscheibe sollte zusätzlich antihaftend modifiziert sein. Der Pyrolyseofen hat vorzugsweise eine Glastür mit Glaskeramikkinnenscheibe ohne Aufbaurahmen, wobei die Glaskeramikkinnenscheibe auch modifiziert sein sollte. Ihre Temperaturbeständigkeit erlaubt eine Regenerierung der modifizierten Oberfläche nach jedem Reinigungsvorgang bei darauffolgender Aussetzung einer hohen Temperatur. Aber auch für einen Ofen mit verchromten Zubehörteilen oder Teilen aus Edelstahl in oder an dem Garraum wie z.B. Grillroste, Grillspießgestänge, Aufnahmegitter für Backbleche, Teleskopauszüge, Schwadenleisten und/oder Luftausblasblenden (außerhalb des Ofenraums!) u. a. sollten die Oberflächen der Teile wie oben beschrieben modifiziert sein.

Läßt es eine Antihaftschicht chemisch zu, daß im Gebrauch eine andere Oberfläche haften bleibt, so definiert diese letzte Schicht die Oberflächeneigenschaften des gesamten Systems. Daraus ist ersichtlich, daß das Anhaften unerwünschter Systeme vermieden werden muß. Einige Reinigungsmittel, beispielsweise Edelstahlreiniger sind jedoch Kombinationen aus Reinigern und Schutzmitteln, die extra daraufhin entwickelt wurden, filmartige Schutzschichten auf den mit ihnen behandelten Oberflächen zu bilden. Schutzfilme dieser Art sind auf Antihaftoberflächen nicht sinnvoll, weil entweder die Antihaftwirkung so gut ist, daß diese Schutzfilme nicht haften können, oder es muß eine einfache Möglichkeit geschaffen werden, den fremden Schutzfilm wieder zu entfernen, damit die Antihafteigenschaften wirksam werden können. Daher soll die Oberfläche möglichst sowohl Antihaft-, als auch kratz- und scheuerfeste Eigenschaften aufweisen. Grundlage einer solchen Oberfläche kann beispielsweise die Behandlung einer allgemein bekannten Emailoberfläche sein. Eine Regenerierung der modifizierten Oberfläche erfolgt dadurch, daß die zuvor beliebig gereinigten, gepflegten und/oder geschützten Antihaftoberflächen einem kurzen Temperatur-Zeit-Profil oberhalb der Zersetzungstemperatur des Schutzfilms ausgesetzt sind. Dabei wird der unerwünschte Schutzfilm aus dem Behandlungsmittel zerstört, was durch Abdampfen oder pyrolytische Zersetzung erfolgt. Da die Antihaftwirkung diese Temperaturbehandlung ohne Schaden übersteht, ist sie auch nach jedem Reinigungs-, Pflege- und/oder Schutzvorgang wieder voll nutzbar. Die unter einer nicht erwünschten organischen Deckschicht liegende organisch modifizierte anorga-

nische Schicht mit Antihafteigenschaften kann durch Temperaturbehandlung wieder regeneriert werden.

Backöfen, die mit oben beschriebenen Oberflächen im Ofenraum und/oder Zubehöerteilen wie z. B. den Backblechen ausgerüstet sind, eignen sich gut zur Regenerierung der modifizierten Oberflächen. Sie sollten ein vom Benutzer anwählbares Schaltelement aufweisen, dessen Betätigung die Ofenfunktion „Regenerierung der Antihaftung“ aktiviert. Damit wird ermöglicht, daß ein Benutzer nach zunächst gewohnter und sorgfältiger Reinigung mit geringerem Reinigungsaufwand von Ofen und Zubehör anschließend die modifizierte Oberfläche wieder eigenständig reaktivieren kann. Die Zubehöerteile des Ofens werden dazu leer in den Ofenraum eingebracht. Mit Starten der Funktion „Regenerierung der Antihaftung“ fährt der Ofen ein Zeit-Temperatur-Profil und entfernt vorhandene organische Schutzfilme aus den Reinigungsmitteln von der modifizierten Oberfläche. Die Oberfläche wird von einer eventuell vorhandenen rein organischen Schicht gesäubert und die modifizierte Antihaftoberfläche liegt wieder oben. Dauer und Temperatur dieses Regeneriervorganges sind für den Benutzer mit Eingabemitteln innerhalb vorgegebener Grenzen veränderbar (von minimalem bis maximalem Effekt). Vorzugsweise liegt die Behandlungstemperatur zwischen 200°C und 400°C und die Haltezeit zwischen 15 bis 30 Minuten.

Eine Edelstahloberfläche ist nicht besonders kratzfest und es bietet sich daher an, diese mit einer Oberflächenbeschichtung zu versehen, aber dabei den hochwertigen optischen Eindruck des Edelstahls nicht zu verändern. Da Edelstahl jedoch bei höheren Temperaturen schnell und irreversibel Anlauffarben annimmt, muß eine Möglichkeit einer Modifizierung der Oberflächenbeschichtung gefunden werden, die eine Verfärbung des Edelstahls ausschließt. Eine solche Möglichkeit besteht u.a. darin, eine sehr dünne transparente Glas- oder Keramik Schicht (z. B. Wasserglas) bei niedrigen Temperaturen (z.B. < 100°C) direkt auf die Edelstahloberfläche aufzubringen, um eine farbliche Veränderung des Edelstahls zu vermeiden. Anschließend wird dann diese Oberfläche nach oben beschriebenem Verfahren behandelt.

**Patentansprüche**

1. Trägermaterial mit anorganischer Molekularstruktur und einer durch Auftrag einer Substanz und Wärmebehandlung erzeugten Oberflächenbeschichtung, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenbeschichtung in ihren obersten Moleküllagen aus einer Verbindung anorganischer Moleküle des Trägermaterials und organischer Moleküle einer aufgetragenen Substanz besteht.
2. Trägermaterial mit Oberflächenbeschichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aufgetragene Substanz Siliziummoleküle enthält und daß die Oberflächenbeschichtung an mindestens einer nach außen gerichteten Moleküllage an Silizium gebundene organofunktionelle Molekülgruppen aufweist.
3. Trägermaterial mit Oberflächenbeschichtung nach mindestens einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die organofunktionellen Molekülgruppen hydrophob und/oder oleophob und/oder autophob sind.
4. Trägermaterial mit Oberflächenbeschichtung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die an- oder eingebauten Molekülgruppen Polymere oder Oligomere aus einem oder mehreren Bruchstücken sind, wobei die Bruchstücke Silizium mit organofunktionellen Molekülgruppen sowie über Sauerstoff gebundene siliziumfunktionelle Molekülgruppen enthalten, welche untereinander und/oder mit dem Trägermaterial reagieren und/oder gebunden sind.
5. Trägermaterial mit Oberflächenbeschichtung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermaterial Metall, Glas, Keramik dient und daß die aufgetragene Substanz ein silikonhaltiges Material ist.
6. Trägermaterial mit Oberflächenbeschichtung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermaterial für die aufzubringende Substanz Edelstahl mit einem zusätzlichen Glas- oder Keramiküberzug dient.

7. Verfahren zur Herstellung eines Trägermaterials mit Oberflächenbeschichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß auf das anorganische Trägermaterial eine organische Substanz mit silikonartigen Netzwerken aufgetragen wird, daß anschließend das Trägermaterial mit der aufgetragenen Substanz einer Wärmebehandlung ausgesetzt wird, wobei Dauer und Temperatur der Wärmebehandlung so gewählt werden, daß es zu einem Zersetzen bzw. Verdampfen überschüssiger organischer Substanz kommt, und daß gleichzeitig eine Reaktion stattfindet, bei der sich Moleküle der organischen Substanz miteinander vernetzend verbinden und ebenso Moleküle des Trägermaterials mit Molekülen der aufgetragenen Substanz verbinden, derart, daß sich in den obersten Moleküllagen ein neues Netzwerk aus Molekülen des Trägermaterials und Molekülen der aufgetragenen Substanz bildet, wodurch eine neue temperatur- bzw. zersetzungsstabile Beschichtung auf dem Trägermaterial entsteht.

8. Verfahren zur Herstellung eines Trägermaterials mit Oberflächenbeschichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Auftrag der organischen Substanz auf das Trägermaterial eine von der Schichtdicke und der Art der aufgetragenen Substanz abhängige Einwirkzeit vorgesehen wird, in der eine Vernetzung von Molekülen der organischen Substanz mit den reaktiv haftvermittelnden Molekülgruppen des Trägermaterials erfolgt, bevor die Wärmebehandlung eingeleitet wird.

9. Verfahren zur Herstellung eines Trägermaterials mit Oberflächenbeschichtung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung eines anorganischen Trägermaterials aus Edelstahl zunächst eine transparente Glas- oder Keramikschicht aufgebracht wird, bevor die organische Substanz mit silikonartigen Netzwerken aufgetragen wird.

10. Verfahren nach Anspruch 7, 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung bei einer Temperatur durchgeführt wird, die größer als die zulässige Gebrauchstemperatur der organischen Substanz ist.

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur während des Auftragens der organischen Schicht in dem umgebenden Behandlungsraum nicht unter die zulässige Gebrauchstemperatur der organischen Substanz absinkt.

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Substanz aus einem festen oder flüssigen Aggregatzustand in einen gasförmigen Zustand überführt wird, auf eine Temperatur größer oder kleiner deren Zersetzungstemperatur gebracht und anschließend auf das Trägermaterial aufgetragen wird.

13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die gasförmige organische Substanz in einen heißen Behandlungsraum verteilt wird, dort verdampft und auf dem Trägermaterial kondensiert.

14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Substanz in den Behandlungsraum bei einer niedrigeren oder gleichen Temperatur wie das Trägermaterial und/oder der Behandlungsraum eingebracht wird.

15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Substanz bei Temperaturen unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur mit dem Trägermaterial in Kontakt gebracht wird und beide anschließend einer Behandlung bei höherer Temperatur ausgesetzt sind.

16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur während der Wärmebehandlung zwischen 300°C und 700°C liegt.

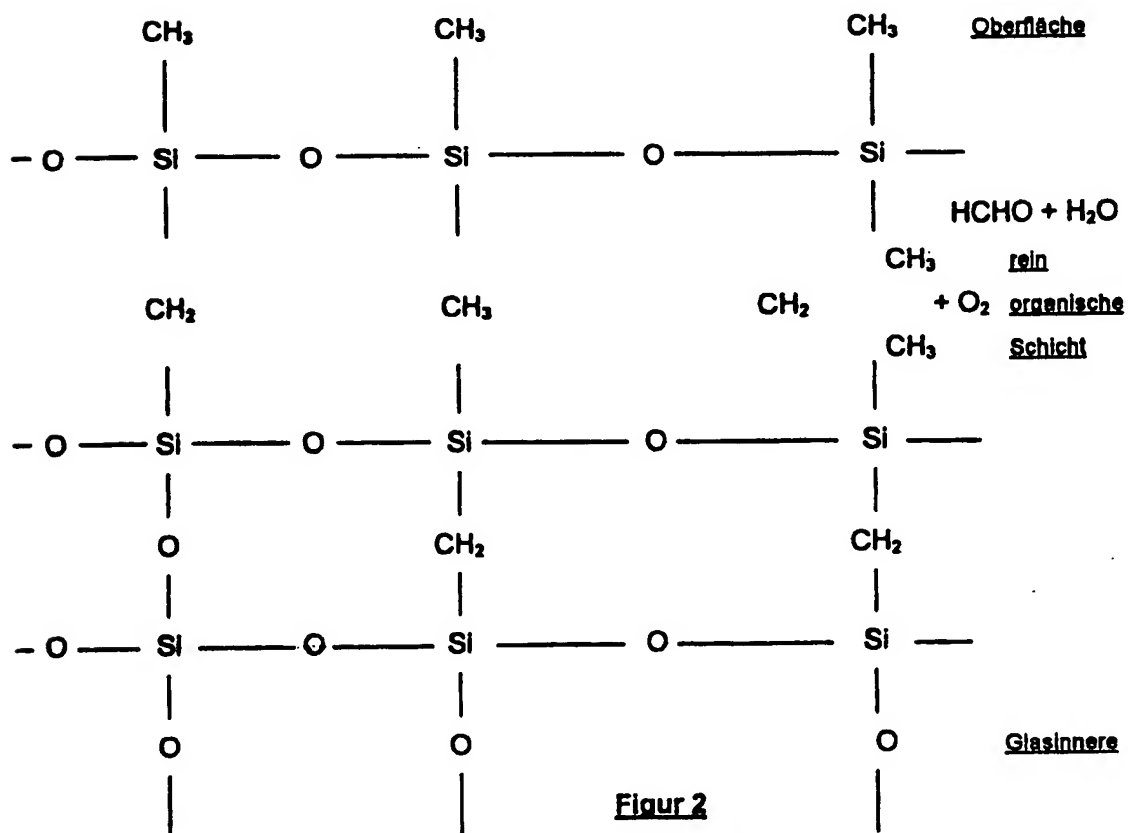
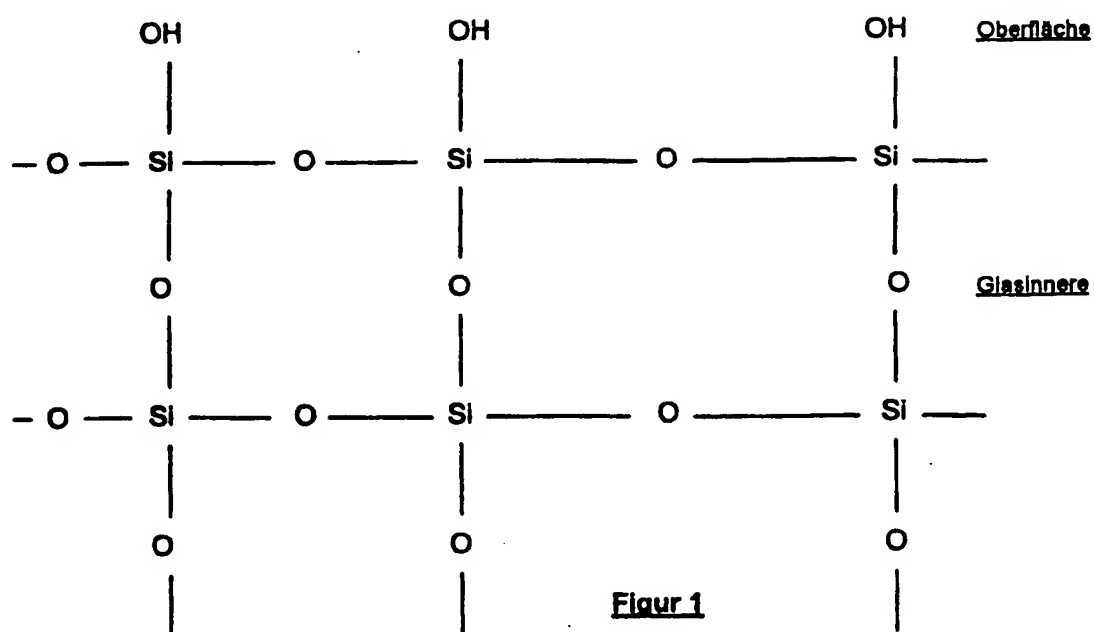
17. Verwendung des Trägermaterials mit Oberflächenbeschichtung gemäß einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 6 und/ oder unter Anwendung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 7 bis 16 erzeugtes Trägermaterial mit Beschichtung, für Elektrohaushaltsgeräte, Küchenmöbel und deren Teile, die Oberflächen aus Glas, Keramik, Metall und Email aufweisen.

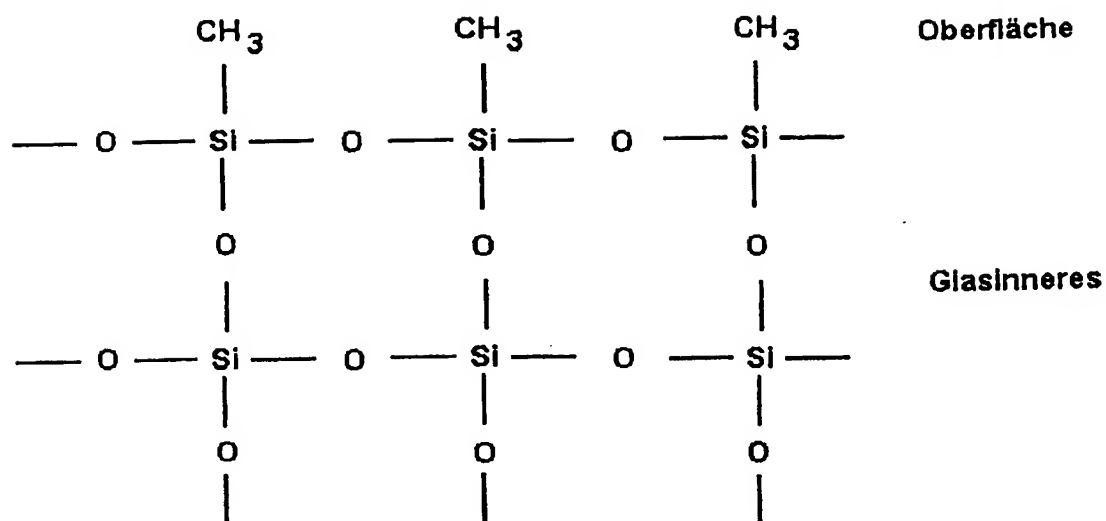
18. Verwendung des Trägermaterials mit Oberflächenbeschichtung nach Anspruch 17, für Edelstahlflächen bei Haushaltgeräten aller Art, und/ oder für Glastüren und Bedienungsblenden dieser Haushaltgeräte, für Kochfelder aus Glaskeramik, für Garraumbehälter bzw. Backöfen aus emailliertem Blech oder Edelstahl.

19. Verfahren zum Betreiben eines Herdes mit Backofen gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß ein anwählbarer und steuerbarer Regenerationsprozess vorgesehen ist, durch den Rückstände, wie Reinigungsmittelreste auf der Oberflächenbeschichtung mit einem durch Wärmebehandlung bei einer Temperatur zwischen 200°C und 400°C einwirkenden Vorgang entfernt werden.

20. Verfahren zum Betreiben eines Herdes mit einer Pyrolyse-Stufe nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die erfindungsgemäß modifizierte Beschichtung während eines Pyrolyse-Vorgangs erfolgt.

1/2



Figur 3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.  
PCT/EP 98/04126

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C03C17/00 C23D13/00 C04B41/81 F24C14/02 A47J36/02

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C04B C03C C23C A47J F24C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 5 435 839 A (OGAWA KAZUFUMI) 25 July 1995  see figures 4,5; examples 9,10 see column 11, line 11 - column 12, line 14  ---	1-6,17, 18 7-9,14
X A	EP 0 492 417 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 1 July 1992  see claims 1,5,7 see figures 1-3; example 1 see page 5, line 37 - page 6, line 25  ---  -/--	1-6,17, 18 7-9,14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 November 1998

Date of mailing of the international search report

30/11/1998

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rosenberger, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No

PCT/EP 98/04126

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>AU 524 276 B (SHARP KK) 9 September 1982</p> <p>see claims 1,14-16</p> <p>see page 3, line 2 - line 12</p> <p>see page 4, line 1 - page 5, line 1</p> <p>see page 10, line 26 - page 11, line 2</p> <p>-----</p>	<p>2,4,5,7,</p> <p>14-20</p>

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/04126

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5435839 A	25-07-1995	JP 6192621 A	12-07-1994
		JP 2804693 B	30-09-1998
		JP 6271840 A	27-09-1994
		US 5645633 A	08-07-1997
		US 5545255 A	13-08-1996
EP 0492417 A	01-07-1992	DE 69123228 D	02-01-1997
		DE 69123228 T	13-03-1997
		JP 5031356 A	09-02-1993
		US 5143750 A	01-09-1992
AU 524276 B	09-09-1982	AU 5616680 A	10-09-1981

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04126

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C03C17/00 C23D13/00 C04B41/81 F24C14/02 A47J36/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C04B C03C C23C A47J F24C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	US 5 435 839 A (OGAWA KAZUFUMI) 25. Juli 1995  siehe Abbildungen 4,5; Beispiele 9,10 siehe Spalte 11, Zeile 11 - Spalte 12, Zeile 14  ---	1-6, 17, 18 7-9, 14
X A	EP 0 492 417 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 1. Juli 1992  siehe Ansprüche 1,5,7 siehe Abbildungen 1-3; Beispiel 1 siehe Seite 5, Zeile 37 - Seite 6, Zeile 25  ---  -/--	1-6, 17, 18 7-9, 14

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. November 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30/11/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rosenberger, J

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04126

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>AU 524 276 B (SHARP KK) 9. September 1982</p> <p>siehe Ansprüche 1, 14-16  siehe Seite 3, Zeile 2 - Zeile 12  siehe Seite 4, Zeile 1 - Seite 5, Zeile 1  siehe Seite 10, Zeile 26 - Seite 11, Zeile 2</p> <p>-----</p>	<p>2, 4, 5, 7,  14-20</p>

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04126

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5435839 A	25-07-1995	JP 6192621 A	12-07-1994
		JP 2804693 B	30-09-1998
		JP 6271840 A	27-09-1994
		US 5645633 A	08-07-1997
		US 5545255 A	13-08-1996
EP 0492417 A	01-07-1992	DE 69123228 D	02-01-1997
		DE 69123228 T	13-03-1997
		JP 5031356 A	09-02-1993
		US 5143750 A	01-09-1992
AU 524276 B	09-09-1982	AU 5616680 A	10-09-1981